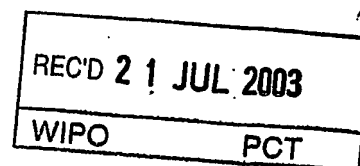




PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 24 671.8

Anmeldetag: 03. Juni 2002

Anmelder/Inhaber: Forschungszentrum Jülich GmbH, Jülich/DE

Bezeichnung: Verfahren zur endkonturnahen Herstellung von
hochporösen metallischen Formkörpern

IPC: B 22 F, C 22 C

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 3. Juli 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Jerofsky

BEST AVAILABLE COPY



B e s c h r e i b u n g

Verfahren zur endkonturnahen Herstellung von hochporösen metallischen Formkörpern

Die Erfindung betrifft ein Verfahren, mit dem eine endkonturnahe Herstellung von porösen, insbesondere von hochporösen Bauteilen erzielt werden kann.

5

Stand der Technik

10

15

20

Das Pressen von Metallpulvern zur Herstellung von porösen Metallkörpern ist bekannt. Zur Erzeugung der gewünschten Porosität können den Metallpulvern dabei sogenannte Platzhaltermaterialien zugegeben werden, die es ermöglichen, die gewünschte Porosität zu stabilisieren. Nach Pressen von Grünkörpern aus dem Pulvergemisch ist das Platzhaltermaterial dann aus den Grünkörpern so zu entfernen, dass der Grünkörper allein noch vom verbleibenden Metallpulvergerüst gehalten wird, das zwischen seiner Gerüststruktur Hohlräume aufweist. Der Grünkörper weist somit die spätere poröse Struktur des Formkörpers bereits auf. Beim Austreiben des Platzhaltermaterials ist dafür Sorge zu tragen, dass das Metallpulvergerüst erhalten bleibt. Mittels nachfolgendem Sintern der Grünkörper entsteht ein hochporöser Formkörper, wobei die Berührungsflächen der Pulverteilchen beim Sintern diffusionsverbunden werden.

25

Als Platzhaltermaterialien zur Ausbildung poröser metallischer Formkörper sind zum einen relativ hochschmelzende organische Verbindungen bekannt, welche

durch Verdampfen oder Pyrolyse (Cracken) und Lösen der entstandenen Crackprodukte mittels geeigneter Lösungsmittel aus den Grünkörpern entfernt werden. Problematisch sind hierbei der erhebliche Zeitaufwand bei der Entfernung des Platzhaltermaterials sowie Crackprodukte, die mit nahezu allen pulvermetallurgisch zu verarbeitenden Metallen, wie Ti, Al, Fe, Cr, Ni, etc., reagieren und hohe Konzentrationen an Verunreinigungen hinterlassen. Nachteilig wirkt sich auch bei Verwendung von Thermoplasten, die durch Erwärmen des Grünkörpers entfernt werden, die Expansion am Glasübergangspunkt aus, die notwendige Stabilität des Grünkörpers wird hierdurch beeinträchtigt.

Zum anderen werden als Platzhaltermaterialien auch hochschmelzende anorganische Verbindungen wie Alkalisalze und niedrigschmelzende Metalle wie Mg, Sn, Pb etc. verwendet. Solche Platzhaltermaterialien werden im Vakuum oder unter Schutzgas bei Temperaturen zwischen ca. 600 bis 1000 °C unter hohem Energie- und Zeitaufwand aus den Grünkörpern entfernt. Nicht zu verhindern sind bei diesen Platzhaltermaterialien im Grünkörper verbleibende Verunreinigungen, die insbesondere bei Formkörpern aus reaktiven Metallpulvern, wie Ti, Al, Fe, Cr, Ni, schädlich sind.

Aus DE 196 38 927 C2 ist ein Verfahren zur Herstellung von hochporösen, metallischen Formkörpern bekannt, bei dem zunächst Metallpulver und ein Platzhalter gemischt und anschließend zu einem Grünzeug gepresst werden. Dabei können sowohl das uniaxiale als auch das isostatische Pressen zur Anwendung kommen. Der Platzhalter wird thermisch ausgetrieben und der Grünkörper anschließend

gesintert. Wird die Pulver-Platzhalter-Mischung durch einen Binder stabilisiert, ist es prinzipiell möglich durch das mehraxiale Pressen auch relativ komplizierte Bauteilgeometrien direkt zu realisieren. Die Anfertigung eines geeigneten Presswerkzeugs ist jedoch aufwendig und teuer. Speziell für kleine Serien ist es deshalb vorteilhaft, zuerst Halbzeuge mit einer universellen Geometrie (z. B. Zylinder oder Platten) herzustellen und diese durch nachfolgende mechanische Bearbeitung auf die gewünschte Endkontur zu bringen.

Nach dem gegenwärtigen Stand der Technik erfolgt die endgültige Formgebung hochporöser Formkörper erst nach dem Sintern durch konventionelle mechanische Verfahren wie beispielsweise Drehen, Fräsen, Bohren oder Schleifen. Nachteilig ist diese nachträgliche Bearbeitung des schon gesinterten Halbzeugs mit einer lokalen Werkstoffverformung verbunden. Durch die plastische Deformation kommt es regelmäßig zu einem Verschmieren der Poren. Dadurch geht die gewünschte offene Porosität des Formkörpers gerade im Oberflächenbereich regelmäßig verloren. Dies beeinträchtigt nachteilig die funktionellen Eigenschaften des Formkörpers. Ferner ist das Werkstück aufgrund seiner hohen Porosität nur mit Vorsicht einzuspannen und zu bearbeiten, da es nicht sehr druckstabil ist. Die ungleichmäßige Oberfläche des porösen Formkörpers bewirkt zudem einen relativ hohen Werkzeugverschleiß.

Aufgabe und Lösung

5 Aufgabe der Erfindung ist es, ein einfaches Verfahren zur Herstellung eines hochporösen, metallischen Formkörpers bereit zu stellen, der insbesondere hochkompetente Geometrie zulässt und der nicht die vorgenannten Nachteile z. B. Beeinträchtigung der Porosität an der Oberfläche aufweist.

Gegenstand der Erfindung

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von hochporösen metallischen Formkörper. Das Verfahren umfasst dabei die folgenden Verfahrensschritte. Ein als Ausgangsmaterial verwendetes Metallpulver wird mit einem Platzhalter vermischt. Bei dem Metallpulver kann es sich dabei beispielsweise um Titan und seine Legierungen, Eisen und seine Legierungen, Nickel und seine Legierungen, Kupfer, Bronze, Molybdän, Niob, Tantal und Wolfram handeln.

10 Geeignete Materialien als Platzhalter sind beispielsweise Carbamid $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ ($\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$), Biuret $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_2$, Melamin $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$, Melaminharz, Ammoniumkarbonat $(\text{NH}_4)\text{CO}_3\text{H}_2\text{O}$ und Ammoniumbikarbonat NH_4HCO_3 , die rückstandsfrei bei Temperaturen bis max. 300 °C aus dem Grünkörper entfernt werden können. Besonders vorteilhaft hat sich als

15 Platzhaltermaterial Ammoniumbikarbonat herausgestellt, welches schon bei ca. 65 °C an Luft ausgetrieben werden kann. Die Körnung, d. h. die Partikelgröße und die Partikelform des Platzhaltermaterials bestimmen die sich

20 im Formkörper ausbildende Porosität. Typische Partikel-

durchmesser des Platzhaltermaterials sind 50 µm bis 2 mm. Durch geeignete Wahl des Platzhalters sowie der Menge des Platzhalters im Bezug zum Metallpulver kann im endgültigen Formteil eine hohe, homogene und offene Porosität erzielt werden. Porositäten bis 90 % sind ohne weiteres erzielbar.

Aus der Mischung wird ein Grünkörper, insbesondere ein Grünkörper mit einer einfachen Geometrie, gepresst. Dies kann beispielsweise ein Zylinder oder auch eine Platte sein. Als Preßverfahren können das mehraxiale Pressen und das kaltisostatische Pressen eingesetzt werden. Das mehraxiale Pressen führt zu maßhaltigen Halbzeugen mit definierten Außenkonturen. Die Wandreibung beim Entformen verursacht die Ausbildung einer sog. Presshaut, die aus plastisch verformten, metallischen Pulverteilchen gebildet wird. Diese kann vor dem Sintern durch mechanische Bearbeitung entfernt werden, sofern keine weitere Grünbearbeitung erfolgt. Die Wandreibung begrenzt das Längen zu Durchmesser Verhältnis auf 2 zu 1. Oberhalb dieses Werts treten zu große Dichtunterschiede im Pressling auf. Das kaltisostatische Pressen erfolgt beispielsweise in Kautschukformen. Als Druckübertragungsmedium dient eine ölhaltige Emulsion, in der sich die mit Pulver gefüllte Kautschukform befindet. Da die Wandreibung beim Entformen entfällt, ist es möglich, auch Halbzeuge mit einem Längen zu Durchmesser Verhältnis größer als 2 zu 1 mit einer ausreichend homogenen Dichtverteilung herzustellen. Nachteilig ist die geringe Maßhaltigkeit der Außenkontur, die jedoch die nachfolgende Grünbearbeitung kaum beeinflusst.

Der Grünkörper wird anschließend einer konventionellen mechanischen Bearbeitung unterzogen, bei der das Werkstück seine endgültige Form erhält, wobei die Schwindung während des Sintervorgangs mit eingerechnet wird. Die Bearbeitung im Stadium des Grünzeugs, bei dem der Platzhalter noch vorhanden ist, hat den Vorteil, dass das Werkstück sehr einfach zu bearbeiten ist, und die Porosität nicht beeinträchtigt wird. Der Werkzeugverschleiß wird so regelmäßig gering gehalten. Auch hochkomplizierte Formgebungen sind mit diesem Verfahren möglich. Der noch vorhandene Platzhalter macht das zu bearbeitende Werkstück ausreichend druckstabil, um es für die nachfolgende mechanische Bearbeitung einspannen zu können.

Wenn die endgültige Form erzielt ist, wird das Platzhaltermaterial an Luft oder unter Vakuum oder unter Schutzgas thermisch aus dem Grünkörper entfernt. Die Atmosphäre ist vom gewählten Platzhalter-Werkstoff abhängig. Beispielsweise reicht schon eine Luftatmosphäre oberhalb von 65 °C aus, um Ammoniumbikarbonat als Platzhalter zu entfernen. Der Grünkörper wird anschließend zum Formkörper gesintert.

Die mechanische Bearbeitung vor dem Sintern ermöglicht vorteilhaft eine einfache, endkonturnahe Herstellung auch für komplizierte Geometrien des herzustellenden Formkörpers, ohne die Porosität zu beeinträchtigen, und ohne hohen Werkzeugverschleiß.

Dieses Verfahren ist nicht nur auf die Herstellung von Formkörpern mit einer einheitlichen Porosität beschränkt, sondern es lassen sich damit auch Formkörper

03.06.2002

Forschungszentrum Jülich GmbH
PT 1.1993 ho/pf

7

mit einer unterschiedlichen, z. B. gradierten Porosität herstellen.

Bei Verwendung von groben Ausgangspulvern haben regelmäßig einige Partikel eine schwache Verbindung zum gesinterten Netzwerk, da die Sinterbrücken nur unvollständig ausgebildet sind. Schon bei einer kleinen Belastung kann es dabei regelmäßig zu einem Abplatzen führen. Dies kann bei einigen Anwendungen jedoch unzulässig sein. Um diesen nachteiligen Effekt zu vermeiden, werden hochporöse Bauteile aus groben Ausgangspulvern vor dem eigentlichen Einsatz vorteilhaft trovalisiert oder gleitgeschliffen. Bei diesen Verfahren werden die schwach anhaftenden Partikel durch einen Schleifvorgang regelmäßig von der Oberfläche entfernt.

Spezieller Beschreibungsteil

Nachfolgend wird der Gegenstand der Erfindung anhand von Figuren und einem Ausführungsbeispiel näher erläutert, ohne dass der Gegenstand der Erfindung dadurch beschränkt wird.

Es zeigen:

Figur 1: mögliche Ausführungsformen der Halbzeuge, die durch mehraxiales Pressen und durch kaltisostatisches Pressen hergestellt wurden.

Figur 2: verschiedene Modellgeometrien, die aus rostfreien Stahl 1.4404 (316L) nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt wurden.

Figur 3: Darstellung der Makroporosität, die durch den Platzhalterwerkstoff eingestellt wird, und der Mikroporosität, die innerhalb der Sinterstege auftritt.

5

Der typische Verfahrensablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens gliedert sich wie folgt.

10

15

20

25

1. Zunächst wird ein Halbzeug in Anlehnung an DE 196 38 927 hergestellt. Dazu wird ein Metallpulver, insbesondere der rostfreie Stahl 1.4404 (316L) oder Titan, mit einem Platzhalter, insbesondere Ammoniumbikarbonat, gemischt und uniaxial oder kaltisostatisch verpresst. Je nach Presswerkzeug stehen für die Weiterverarbeitung als Halbzeuge z. B. Zylinder oder Platten zur Verfügung. Figur 1 zeigt mögliche Ausführungsformen der Halbzeuge, die durch mehraxiales Pressen und durch kaltisostatisches Pressen hergestellt wurden.
2. Es folgt die Grünbearbeitung des ungesinterten Halbzeugs durch konventionelle mechanische Bearbeitung (Sägen, Bohren, Drehen, Fräsen, Schleifen...). Der Platzhalter erhöht vorteilhaft die Grünfestigkeit der Halbzeuge und wirkt sich somit günstig auf die Bearbeitbarkeit aus. Ein weiterer Vorteil der Bearbeitung ist die niedrige Schneidkraft und dementsprechend der geringe Werkzeugverschleiß. Eine Verschmierung der Poren wird ebenfalls vermieden.
3. Das Entfernen des Platzhalters und die Sinterung kann konventionell auf einer planaren Sinterunterla-

03.06.2002

Forschungszentrum Jülich GmbH
PT 1.1993 ho/pf

9

ge aus Keramik oder alternativ in einer Schüttung aus Keramikugeln erfolgen. Die Parameter zur Entfernung des Platzhalters können in Anlehnung an DE 196 38 927 C2 gewählt werden. Als Ergänzung zu DE 196 38 927 C2 erfolgt die Entfernung der Platzhalter Ammoniumkarbonat und Ammoniumbikarbonat an Luft. Die Sinterung in einer Kugelschüttung hat den Vorteil, dass die Berührungsflächen zum Bauteil gering sind und so eine Anhaftung des Bauteils an den Keramikugeln verhindert wird. Zudem kann die Kugelschüttung die Sinterschwindung durch eine Umorientierung der Kugeln leicht ausgleichen, so dass während des gesamten Sinterprozesses ein gleichmäßiger Kontakt zur Sinterlage besteht. Dies vermeidet einen Verzug der Bauteile beim Sintern. Als Option können die Formkörper zur Verbesserung der Oberflächenqualität im Anschluss trovalisiert werden.

Ausführungsbeispiele

Figur 2 zeigt verschiedene Modellgeometrien, die aus dem rostfreien Stahl 1.4404 (316L) nach dem erfindungsgemäßen und im folgenden beschriebenen Verfahrensablauf hergestellt wurden. Als Ausgangsmaterial wurde ein wasserverdüstes Pulver (Kornfraktion $< 50 \mu\text{m}$) verwendet. Das Stahlpulver wurde mit dem Platzhalter Ammoniumbikarbonat (Kornfraktion 355 bis $500 \mu\text{m}$) im Verhältnis Stahlpulver zu Ammoniumbikarbonat 45 zu 55 (in Vol.%) gemischt. Dies entspricht einem Verhältnis von Stahlpulver zu Platzhalter von 80,5 zu 19,5 in Gew.%. Die Mischung wurde uniaxial mit einem Pressdruck von 425 MPa zu Zylindern verpresst, deren Durchmesser 30 mm und

deren Höhe 22 mm betrug. Die Zylinder wurden im Grünzu-
stand durch Bohren und Drehen bearbeitet. Neben Bohrun-
gen konnten sowohl rechtwinklige als auch abgerundete
Absätze in den Modellgeometrien realisiert werden. Die
Entfernung des Platzhalters Ammoniumbikarbonat erfolgte
an Luft bei einer Temperatur von 105°C. Obwohl die Zer-
setzung des Platzhalters bereits bei 65°C einsetzt,
wurde die höhere Temperatur gewählt, um das Zerset-
zungsprodukt Wasser im gasförmigen Zustand abführen zu
können. Das Sintern wurde bei 1120°C für 2 Stunden un-
ter Argon-Atmosphäre durchgeführt. Die Modellgeometrien
zeigten eine Schrumpfung von ca. 4%. Die Endporosität
der Bauteile lag bei etwa 60%. Sie setzt sich zusammen
aus der Makroporosität, die durch den Platzhalterwerk-
stoff eingestellt wird, und der Mikroporosität, die in-
nerhalb der Sinterstege auftritt (Figur 3). Die Mikro-
porosität resultiert aus einer unvollständigen Versin-
terung der Metallpulverteilchen. Zur Verringerung der
Mikroporosität bietet sich die Verwendung feinerer Aus-
gangspulver oder die Sinterung bei höheren Temperaturen
an.

P a t e n t a n s p r ü c h e

- 5 1. Verfahren zur Herstellung von hochporösen, metallischen Formkörpern mit den folgenden Verfahrensschritten:
- ein als Ausgangsmaterial verwendetes Metallpulver wird mit einem Platzhalter vermischt,
 - aus der Mischung wird ein Grünkörper gepresst,
 - 10 - der Grünkörper wird einer konventionellen mechanischen Bearbeitung unterzogen,
 - das Platzhaltermaterial wird an Luft oder unter Vakuum oder unter Schutzgas thermisch aus dem Grünkörper entfernt,
 - 15 - der Grünkörper wird zum Formkörper gesintert.
2. Verfahren nach vorhergehendem Anspruch 1, bei dem als Platzhalter Carbamid, Biuret, Melami, Melaminharz, Ammoniumkarbonat oder Ammoniumbikarbonat eingesetzt wird.
- 20 3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 2, bei dem der Platzhalter bei Temperaturen unterhalb von 300 °C, insbesondere unterhalb von 105 °C, und besonders vorteilhaft unterhalb von 70 °C entfernt wird.
- 25 4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 4, bei dem rostfreier Stahl 1.4404 (316L) oder Titan als metallisches Ausgangspulver eingesetzt wird.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 4, bei dem die Formkörper durch Sägen, Bohren, Drehen, Fräsen oder Schleifen im Grünzustand endkonturnah hergestellt werden.
- 5 6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 5, bei dem die Sinterung in einer Schüttung aus Keramikugeln erfolgt.
- 10 7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 6, bei dem die Formkörper nach dem Sintern trovalisiert oder gleitgeschliffen werden.

Z u s a m m e n f a s s u n g Verfahren zur endkonturnahen Herstellung von hochporösen metallischen Formkörper ---

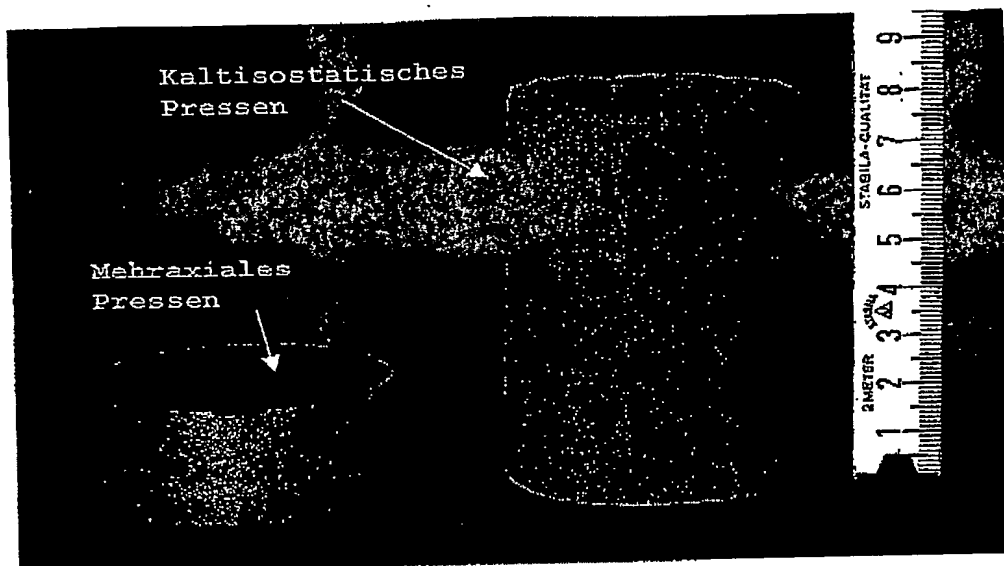
Das Verfahren zur Herstellung von hochporösen, metallischen Formkörpern umfasst die folgenden Verfahrensschritte:

- 5 - ein als Ausgangsmaterial verwendetes Metallpulver wird mit einem Platzhalter vermischt,
- aus der Mischung wird Grünkörper gepresst,
- der Grünkörper wird einer konventionellen mechanischen Bearbeitung unterzogen, wobei der Platzhalter vorteilhaft die Stabilität des Grünkörpers erhöht,
- 10 - das Platzhaltermaterial wird an Luft oder unter Vakuum oder unter Schutzgas thermisch dem Grünkörper entfernt,
- der Grünkörper wird zum Formkörper gesintert und
- 15 anschließend vorteilhaft trovalisiert oder gleitgeschliffen.

20 Geeignete Materialien als Platzhalter sind beispielsweise Ammoniumbikarbonat oder auch Carbamid. Die mechanische Bearbeitung vor dem Sintern ermöglicht vorteilhaft eine einfache, endkonturnahe Herstellung auch für komplizierte Geometrien des herzustellenden Formkörpers, ohne die Porosität zu beeinträchtigen, und ohne hohen Werkzeugverschleiß. Das Werkstück ist vorteilhaft für die Grünbearbeitung ausreichend druckstabil, da das Platzhaltermaterial während der Bearbeitung noch in den

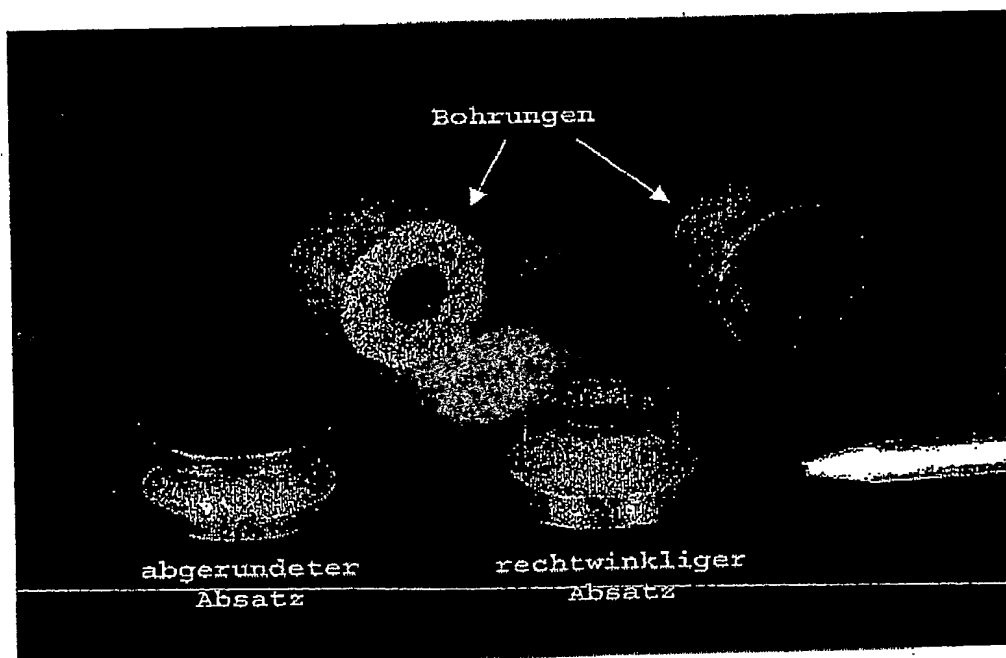
25 Poren des Grünkörpers vorhanden ist.

Figuren 1/2



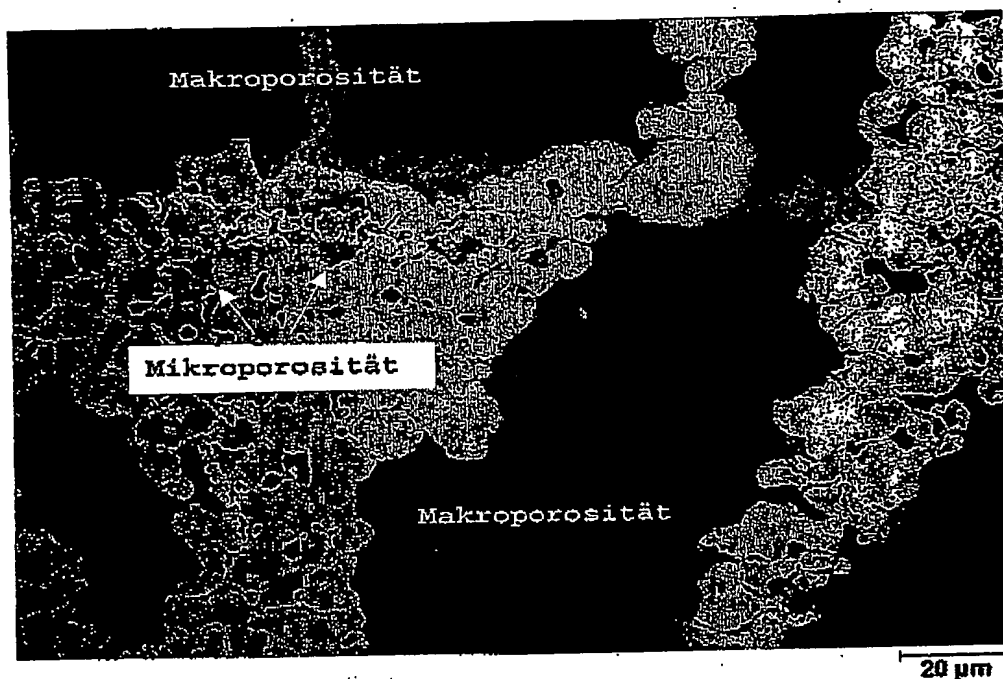
Figur 1

5



Figur 2

Figuren 2/2



Figur 3

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ ~~BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING~~
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ ~~LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT~~
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.